

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-117902  
(P2000-117902A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|-------|----------------|-------------------------|
| B 3 2 B 27/00             | 1 0 1 | B 3 2 B 27/00  | 1 0 1 2 K 0 0 9         |
| C 0 8 J 5/18              |       | C 0 8 J 5/18   | 4 F 0 7 1               |
| G 0 2 B 1/10              |       | C 0 9 D 183/00 | 4 F 1 0 0               |
| // C 0 9 D 183/00         |       | G 0 2 B 1/10   | Z 4 J 0 3 8             |

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-289564

(22) 出願日 平成10年10月12日 (1998. 10. 12)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 近藤 哲司

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 岡 紘一郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

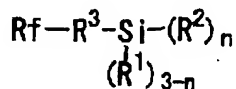
(54) 【発明の名称】 シートまたはフィルム

(57) 【要約】

【課題】 汚れが付着しにくく、かつ汚染物の除去が容易なシートまたはフィルムを提供する。

【解決手段】 カチオン性重合基を有する化合物を硬化して得られた有機系被膜を表面に形成したシートまたはフィルム上に、下記一般式で示される含フッ素シラン化合物を含有する組成物を硬化してなる被膜を有することを特徴とするシートまたはフィルム。

【化1】

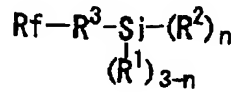


(式中、R fは炭素数1～10の直鎖状あるいは分岐状パーフルオロ基あるいはハイドロパーフルオロ基、R<sup>1</sup>は加水分解可能な基、R<sup>2</sup>は一価の有機基、R<sup>3</sup>は二価の有機基、nは0～2の整数を表す。)

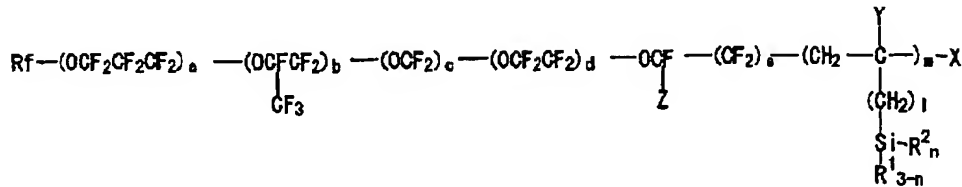
【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン性重合基を有する化合物を硬化して得られた有機系被膜を表面に形成したシートまたはフィルム上に、下記一般式で示される含フッ素シラン化合物を含有する組成物を硬化してなる被膜を有することを特徴とするシートまたはフィルム。

【化1】



\*10

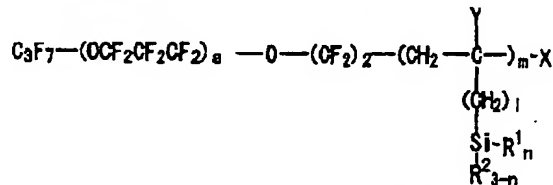


(式中、Rfは炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロ基またはハイドロパーフルオロ基、Xはフッ素原子、ヨウ素原子、臭素原子、塩素原子および水素原子から選ばれる少なくとも1つ、Yは水素原子または炭素数1～10の低級アルキル基、Zはフッ素原子、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロ基またはハイドロパーフルオロ基、R<sup>1</sup>は水酸基あるい

※は加水分解可能な基を表す。R<sup>2</sup>は一価の有機基、a,b,c,dはそれぞれ0～200の整数であって、1≤a+b+c+d≤200である。eは0または1、1は0～3の整数、mは1～20の整数、nは0～2の整数を表す。)

【請求項3】含フッ素シラン化合物が、下記一般式で示される請求項1記載のシートまたはフィルム。

【化3】



(式中、Xは水素原子またはヨウ素原子、Yは水素原子または炭素数1～10の低級アルキル基、R<sup>1</sup>は水酸基あるいは加水分解可能な基である。aは1～100の整数、1は0～3の整数、mは1～20の整数、nは0～2の整数を表す。R<sup>2</sup>は一価の有機基を表す。)

【請求項4】有機系被膜がハードコート膜であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のシートまたはフィルム。

【請求項5】有機系被膜が帯電防止性能を有する導電性ハードコート膜であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のシートまたはフィルム。

【請求項6】有機系被膜が表面に微細な凹凸を有する防眩性ハードコート膜であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のシートまたはフィルム。

【請求項7】請求項5または6に記載の帯電防止性能を有する導電性ハードコート膜が、導電性を有する無機酸化物微粒子を分散させたものであることを特徴とするシートまたはフィルム。

【請求項8】請求項7記載の導電性を有する無機酸化物微粒子が、スズ、インジウム、アンチモンおよび亜鉛からなる群から選ばれる成分を含有していることを特徴と

30 するシートまたはフィルム。

【請求項9】請求項7記載の導電性を有する無機酸化物微粒子が、アンチモン酸亜鉛微粒子を含有することを特徴とするシートまたはフィルム。

【請求項10】請求項6～9のいずれかに記載の表面に微細な凹凸を有する防眩性ハードコート膜が1次平均粒子径または2次平均粒子径が1μm～7μmの微粒子を分散させたものであることを特徴とするシートまたはフィルム。

40 【請求項11】請求項10記載の微粒子が、シリカ、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよび炭酸カルシウムから選ばれる無機化合物微粒子あるいは有機化合物の球状微粒子であることを特徴とするシートまたはフィルム。

【請求項12】カチオン性重合基が、エポキシ基またはビニルエーテル基である請求項1～11のいずれかに記載のシートまたはフィルム。

【請求項13】有機系被膜が反射防止機能を有する低屈折率光学薄膜であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のシートまたはフィルム。

50 【請求項14】反射防止機能を有する低屈折率光学薄膜

がフッ素化合物及び有機珪素化合物を主成分とする組成物を硬化してなる樹脂によって形成される請求項 13 記載のシートまたはフィルム。

【請求項 15】前記フッ素化合物の一部または全部が 2 つ以上のエポキシ基あるいはビニルエーテル基を有し、熱または活性光線で硬化されることを特徴とする請求項 14 に記載のシートまたはフィルム。

【請求項 16】前記フッ素化合物が下記構造を有することを特徴とする請求項 15 記載のシートまたはフィルム。

$\text{Ep}-\text{CH}_2-(\text{O})_a-(\text{CH}_2)_b-(\text{CF}_2)_c-(\text{CH}_2)_d-(\text{O})_e-\text{CH}_2-\text{Ep}$   
ただし、Ep はエポキシ基、a は 0~1、b は 0~2、c は 2~12、d は 0~2、e は 0~1 の整数を表す。

【請求項 17】前記フッ素化合物が下記構造を有するフッ素含有ビニルエーテル化合物であることを特徴とする請求項 14 記載のシートまたはフィルム。

$\text{CH}_2=\text{CRO}(\text{CH}_2)_f(\text{CF}_2)_g(\text{CH}_2)_h\text{OCR}=\text{CH}_2$   
ただし、R は H または  $\text{CH}_3$ 、f は 0~2、g は 2~12、h は 0~2 の整数を表す。

【請求項 18】前記有機珪素化合物が下記構造を有することを特徴とする請求項 14 から 17 のいずれかに記載のシートまたはフィルム。

$\text{Si}(\text{R}1)_i(\text{R}2)_j(\text{R}3)_k(\text{OR}4)_{l-m}-(\text{O})_n$   
ただし、R 1、R 2、R 3 は炭素、水素、酸素、窒素およびフッ素原子から選ばれる少なくとも 1 つを含む有機基を、R 4 は脂肪族、脂環族および芳香族残基から選ばれる置換基を、i は 0 または 1、j は 0 または 1、k は 0 または 1 の整数をそれぞれ表す。

【請求項 19】請求項 18 記載の有機珪素化合物を部分加水分解したことを特徴とするシートまたはフィルム。

【請求項 20】請求項 18 記載の有機珪素化合物を部分加水分解し、硬化したことを特徴とするシートまたはフィルム。

【請求項 21】請求項 18 記載の有機珪素化合物において、R 1、R 2、R 3 の少なくともいずれか一つに重合性官能基を有することを特徴とするシートまたはフィルム。

【請求項 22】請求項 21 記載の有機珪素化合物が、エポキシ基又はビニルエーテル基を有し、熱または活性光線で硬化されていることを特徴とするシートまたはフィルム。

【請求項 23】請求項 22 記載の有機珪素化合物が、下記構造であることを特徴とするシートまたはフィルム。

$(\text{Ep}-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_q)_r\text{Si}(\text{R}5)_s(\text{R}6)_t(\text{OR}7)_{u-v}-(\text{O})_w$   
ただし、Ep はエポキシ基、R 5、R 6 は炭素、水素、酸素およびフッ素原子から選ばれる少なくとも 1 つを含む有機基を、R 7 は脂肪族、脂環族および芳香族残基から選ばれる少なくとも 1 つを、q は 0~4、r は 0~3、s は 0~3、t は 0~3 の整数をそれぞれ表す。

【請求項 24】請求項 22 記載の有機珪素化合物が、下記構造であることを特徴とするシートまたはフィルム。

$(\text{CH}_2=\text{CRO}(\text{CH}_2)_u)_v\text{Si}(\text{R}8)_w(\text{R}9)_x(\text{OR}10)_{y-z}-(\text{O})_t$   
ただし、R 8、R 9 は炭素、水素、酸素およびフッ素原子から選ばれる少なくとも 1 つを含む有機基を、R 10 は脂肪族、脂環族および芳香族残基から選ばれる少なくとも一つを、u は 0~4、v は 0~3、w は 0~3、x は 0~3 の整数をそれぞれ表す。

【請求項 25】請求項 14 記載の反射防止機能を有する低屈折率光学薄膜が、該樹脂に微粒子を添加することによって、膜中にマイクロ空隙を形成させたものであるシートまたはフィルム。

【請求項 26】請求項 25 記載の微粒子が、少なくとも Si、Al、Sn、Sb、Zn および Ti から選ばれる 1 種以上の元素を含む金属酸化物か、フッ化マグネシウム又はフッ化カルシウムであることを特徴とするシートまたはフィルム。

【請求項 27】請求項 25 記載の微粒子が、BET 法で測定した平均粒子径が 1~100 nm であることを特徴とするシートまたはフィルム。

【請求項 28】請求項 13 から 27 記載の低屈折率光学薄膜がハードコート膜の上に形成されたことを特徴とするシートまたはフィルム。

【請求項 29】請求項 28 記載のハードコート膜が低屈折率光学薄膜よりも屈折率が高いことを特徴とするシートまたはフィルム。

【請求項 30】請求項 28 記載のハードコート膜が請求項 4 から 12 のいずれかに記載のハードコート膜であることを特徴とするシートまたはフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】CRT ディスプレーや LCD ディスプレーなどの表示画面あるいは展示用のケースやショーウィンドウ、絵画の額などに使用される光学物品として好適に用いられ、汚れが付着しにくく、かつ汚染物の除去が容易なシートまたはフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】表示装置や展示用のケースやショーウィンドウ、絵画の額などに使用される表面は指紋などの汚れが付着しやすく、透明性や反射性を損なうため、表面に撥水・撥油性の塗膜を形成させる方法で改善する試みがなされている。このような防汚層を得る方法としては、蒸着やスパッタなどによって撥水撥油性の塗膜を形成させるのが一般的であり、このようにして得られる防汚層は耐擦傷性に優れる傾向がある。しかし、蒸着やスパッタして防汚処理する方法は高耐久性の防汚層が得られやすいものの、真空を必要とする大がかりな装置を用いるので生産性が悪く、製造コストは高価であった。また、これらの方法は、蒸着もしくはスパッタ時に基板が 80℃ 以上に加熱されるので、耐熱性の点などから使用

できる基板が限定されていた。

—【0003】—また、近年、例えば特開平9-324139のようにパーフルオロアルキル基を有するシラン化合物を溶媒に溶解した後、基板にコーティングして撥水撥油層を形成する方法が知られるようになった。しかし、これらの含フッ素被膜は撥水撥油性には優れるが指紋などの汚れの付着性、除去性に劣り、表示画面表面に使用するには満足し得ないという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】表示装置や展示用のケースやショーウィンドウ、絵画の額などに使用されるシートやフィルムは人が使用するに際し、指紋、マジック、化粧、汗などの汚れが付着しやすく、一度付着するとその汚れは除去しにくい。

【0005】そのため本発明では、上記従来技術の欠点を解消した非常に簡便な手法により形成することのできる、汚れが付着しにくく、かつ汚染物の除去が容易なシートやフィルムを提供するものである。

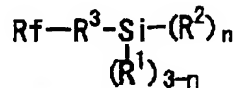
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達することを目的とし、次の構成を有する。

【0007】「カチオン性重合基を有する化合物を硬化して得られた有機系被膜を表面に形成したシートまたはフィルム上に、下記一般式で示される含フッ素シラン化合物を含有する組成物を硬化してなる被膜を有することを特徴とするシート又はフィルム。

【0008】

【化4】



(式中、Rfは炭素数1～10の直鎖状あるいは分岐状パーフルオロ基あるいはハイドロパーフルオロ基、R<sup>1</sup>は加水分解可能な基、R<sup>2</sup>は一価の有機基、R<sup>3</sup>は二価の有機基、nは0～2の整数を表す。)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明ではさらに次の好ましい実施形態を有している。

【0010】(a) 前記有機系被膜がハードコート膜であることを特徴とするシートまたはフィルムであること。

【0011】(b) 前記有機系被膜が帯電防止性能を有する導電性ハードコート膜であることを特徴とするシートまたはフィルムであること。

【0012】(c) 前記有機系被膜が表面に微細な凹凸を有する防眩性ハードコート膜であることを特徴とするシートまたはフィルムであること。

【0013】(d) 前記有機系被膜が表面に微細な凹凸を有し、さらに帯電防止性能を有する防眩性導電性ハードコート膜であることを特徴とするシートまたはフィルム

ムであること。

【0014】(e) 前記有機系被膜が反射防止機能を有する低屈折率光学薄膜であることを特徴とするシートまたはフィルムであること。

【0015】(f) 前記低屈折率光学薄膜がハードコート膜の上に形成されたことを特徴とするシートまたはフィルムであること。

【0016】(g) 前記ハードコート膜が低屈折率光学薄膜よりも屈折率が高いことを特徴とするシートまたはフィルムであること。

【0017】本発明で適用されるシートまたはフィルムは、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、トリアセチルセルロース(TAC)、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ポリエーテルスルホン(PES)、マレイミド系樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、ポリアクリレート、ジアセチルセルロース、ポリエチレン、アセテートブチレートセルロース、ポリエーテルサルホン、ポリスルホンフィルム、トリメチルベンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム等のシートまたはフィルムがある。なかでもポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ジスチレングリコールビスアリルカーボネート、ポリエーテルサルホン、トリアセチルセルロースなどは光学用途に使用されるシートまたはフィルムに好ましく適用される。

【0018】次に、本発明の有機系被膜は、カチオン性重合基を有する有機系化合物を含む組成物を上記シートまたはフィルムへ塗布、硬化したものである。。カチオン性重合基としては、例えばエポキシ基、ビニルエーテル基、ビニル基、スチレン基、N-ビニルカルバゾール基などが挙げられる。

【0019】エポキシ基またはビニルエーテル基等のカチオン性重合基は硬化の際に硬化収縮が起こりにくく、クラックなどが起こりにくい特徴がある。本発明におけるエポキシ基を有する化合物としては、例えば、脂肪族、脂環族、芳香族系単官能エポキシ化合物、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロビスフェノールA系ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA系ジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等の2官能エポキシ化合物、トリグリシジリソシアネート、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテルなどの3官能あるいはそれ以上のエポキシ化合物、エポキシ基含有シラン系化合物などがあげられる。また、ビニルエーテル基を有する化合物としては例えば、脂肪族、脂環族、芳香族系単官能ビニルエーテル化合物、1,3-プロパンジオールジビニルエーテル、2-メチル-1,3-プロパンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオール

ールジビニルエーテル等の2官能あるいはそれ以上のビニルエーテル化合物、ビニルエーテル基含有シラン系化合物などがあげられる。その他にカチオン性重合基を有する有機系化合物の例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、N-ビニルカルバゾールなどが挙げられる。

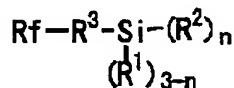
【0020】硬化剤としてはカチオン付与系の化合物が好ましく用いられる。カチオン付与系の化合物としては、プロトン酸、酸性ハロゲン化金属、有機金属化合物、安定なカルボニウムイオン塩などが挙げられる。中でも光分解カチオン付与系の化合物がポットライフの長さ、硬化速度の速さから硬化に適しており、芳香族ジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリアリルセレンニウム塩、トリアリルビリジニウム塩、ベンジルビリジニウムチオイソシアネート、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、ジアルキルヒドロキシフェニルスルホニウム塩、ジアルキルヒドロキシフェニルホスホニウム塩およびメタロセン化合物などが単体もしくは混合して用いられる。その他、エポキシ基の硬化剤として酸無水物類、アミン類、アミド類、フェノール類、(ポリ)メルカプト化合物、イミダゾール類アルミニウム、鉄、銅など金属キレート化合物、例えば、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネー\*

\*ト、アルミニウム-ジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-*i*so-プロポキシドモノエチルアセトアセテートなどの化合物がエポキシ系化合物の硬化剤として使用される。

【0021】これらの硬化剤はエポキシ化合物あるいはビニルエーテル化合物合計100重量部に対し、0.1~20重量程度が用いられるこのような有機系被膜を表面に形成したシートまたはフィルム上に、下記一般式で示される含フッ素シラン化合物を含有する組成物をコーティングして目的とするシートまたはフィルムを得る。

【0022】

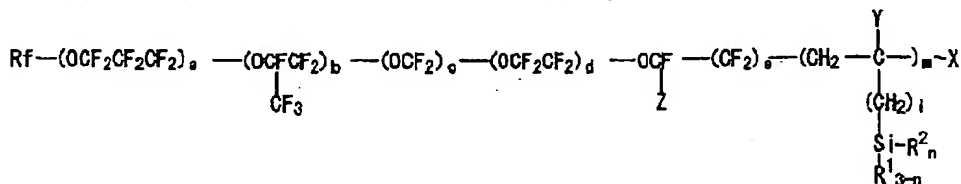
【化5】



(式中、Rfは炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状パーフルオロ基またはハイドロパーフルオロ基、R<sup>1</sup>は水酸基または加水分解可能な基、R<sup>2</sup>は一価の有機基、R<sup>3</sup>は二価の有機基、nは0~2の整数を表す。)上記含フッ素シラン化合物として好ましい物として下記一般式で示される化合物などが挙げられる。

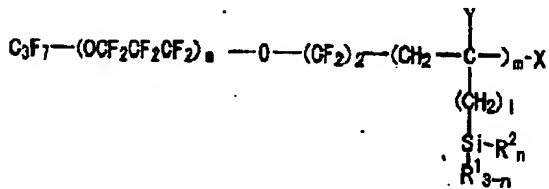
【0023】

【化6】



(式中、Rfは炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロ基またはハイドロパーフルオロ基、Xはフッ素原子、ヨウ素原子、臭素原子、塩素原子および水素原子から選ばれる少なくとも1つ、Yは水素原子または炭素数1~10の低級アルキル基、Zはフッ素原子、炭素数1~16の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロ基またはハイドロパーフルオロ基、R<sup>1</sup>は水酸基あるいは加水分解可能な基、加水分解可能な基としてはハロゲン、-OR、-OCOR、-OC(R)=C(R)<sub>2</sub>、-ON=C(R)<sub>2</sub>が、より好ましくは-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-Clが挙げられる。R<sup>2</sup>は一価の有機基、a、b、c、dはそれぞれ0~200の整数であって、1≤a+b+c+d≤200である。eは0または1、1は0~3の整数、mは1~10の整数、nは0~2の整数を表す。)

【化7】



(式中、Xは水素原子またはヨウ素原子、Yは水素原子または炭素数1~10の低級アルキル基、R<sup>1</sup>は水酸基あるいは加水分解可能な基である。aは1~100の整数、1は0~3の整数、mは1~20の整数、nは0~2の整数を表す。R<sup>2</sup>は一価の有機基を表す。)これらのパーフルオロポリエーテル鎖を持つ化合物は例えば特開平1-294709で開示されている方法で得ることができる。

【0024】上記含フッ素シラン化合物を含有する組成物をコーティングするためには有機系被膜上にスピンコート、ディップコート、ダイコート、スプレーコート、バーコート、ロールコート、カーテンフローコート、グラビアコートなどの方法により塗布し、溶媒を除去し、必要に応じて室温あるいは加熱して硬化する。使用する

溶媒としてはパーフルオロヘキサン、パーフルオロオクタン、トリフルオロキシレン等のフッ素系の溶媒が好ましい。また、加水分解し、シロキサン結合による部分的な縮合を促進するために、純水または塩酸、酢酸、リン酸、硝酸あるいは硫酸などの酸性水溶液あるいは硬化促進のためアルミニウムアセチルアセトナートなどの金属アルコキシドを添加していても構わない。その他に、表面改質剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤など）、Si、Al、Sn、Sb、Zn、Tiの酸化物やフッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどの微粒子、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、エチルシリケート、パーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン等の有機珪素化合物あるいはその加水分解物を添加しても良い。

【0025】含フッ素シラン化合物を含有するコーティング被膜の膜厚としては、好ましくは1nmから100nm、より好ましくは10nmから50nmが好ましい、膜厚が1nmより薄いと防汚性の効果が不十分となり、100nmより厚いと膜強度が弱くなる傾向がある。

【0026】本発明の有機系被膜をハードコート膜として使用する際には、膜厚は、通常0.5~10μm程度にすることにより、ハードコート本来の性能の耐擦傷性機能付与とその他の性能（例えばクラック発生防止）とのバランスがとれる。

【0027】また、このような有機系被膜のハードコート膜に導電性を有する無機酸化物微粒子を固形分全体に対し40~90重量%、好ましくは50~80重量%分散させることにより導電性のハードコート膜とすることができる。その際、 $10^{10} \sim 10^9 \Omega/\square$ 程度の導電性があれば、帯電防止機能や、さらには電磁波遮断機能が付与できる。無機酸化微粒子が40重量%未満では導電性が不足し、また90重量%を越えると被膜の強度が低下する傾向がある。このような無機酸化微粒子としてはスズ、インジウム、アンチモン、亜鉛の群の中から選ばれる成分を含有しているものがあげられる。例えば酸化アンチモン、酸化セレン、酸化チタン、酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、リンドープ酸化スズ、酸化亜鉛、アンチモン酸亜鉛、スズドープ酸化インジウムなどがあげられるが、特にアンチモン酸亜鉛が帯電防止性、膜の透過率の点から好ましい。

【0028】また、有機系被膜のハードコート膜に微粒子を分散させて表面に凹凸を形成させ表面光沢を減少することも反射防止の面から好ましい。このような表面に凹凸を形成させ表面光沢を減少させる微粒子としては、1次平均粒子径または2次粒子径が1μm~7μmの微粒子が好ましい。1μm未満だと表面光沢が減少せず、7μmを越えると透過率が不十分となる傾向がある。微粒子は固形分全体に対し好ましくは1~10重量%、さらに好ましくは2~8重量%分散させる。微粒子が1重

量%未満だと光沢が減少しにくく、また10重量%を越えると透過率が悪くなる傾向がある。微粒子としてはシリカ、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウムなど無機化合物微粒子あるいは有機化合物の球状微粒子などがあげられる。特にシリカ微粒子は防汚コーティングである含フッ素シラン化合物との密着性の点から好ましい。また、上記導電性を有する無機酸化物微粒子と表面に凹凸を形成させ表面光沢を減少するような微粒子を2種類以上分散させ、帯電防止機能を有する防眩性導電性ハードコート膜とすることも有効である。

【0029】本発明の有機系被膜が低屈折率を有し、光学薄膜の場合は、反射防止機能を有することができる。光学薄膜とは、上部に薄膜が存在している基材に光線が入射したとき、光線が屈折率の異なる境界で交差して干渉を起こす薄膜をいう。光学薄膜では、反射光は入射光の干渉光として出現する。例えば、透明な基板上に透明な光学薄膜を一層設けたとき、入射反射光の一部は空気と薄膜との境界で反射し、一部は薄膜と基板界面で反射し、全体として反射光はそれらの干渉光となる。干渉光は結果的に基材の反射率を低減もしくは増加させる。光学薄膜は、光が干渉作用をおこす程度に薄く、基板の反射率は光学薄膜の屈折率と膜厚に依存し、光学薄膜の膜厚は $\lambda/4n$ の奇数倍が好ましい。ここでは、 $\lambda$ は薄膜内の光の波長を示し、 $n$ は膜屈折率を表す。本発明で対象となる光の波長は、多くの場合可視光であり、中心波長は通常人間の感じる500~550nmに設定するのが好ましい。

【0030】このような光学薄膜の膜厚は、膜の屈折率にもよるが、可視光における光干渉による反射率の低減効果を発揮させる観点から、好ましくは70~700nm、より好ましくは、80~120nm、さらに好ましくは、90~110nmである。反射防止効果を持たせる観点から、光学薄膜の屈折率を1.45以下、さらに1.42以下とすることが好ましい。

【0031】本発明で使用する反射防止機能を有する低屈折率光学薄膜としてはフッ素化合物及び有機珪素化合物を主成分とする組成物を硬化してなる樹脂によって形成される。そのなかでもフッ素化合物の一部または全部が2つ以上のエポキシ基あるいはビニルエーテル基をもつ含フッ素化合物であれば、フッ素原子を有するため化合物の屈折率が低く、熱または活性光線によりカチオン重合により硬化を行なうことができる。このため硬化速度が速く、硬化による収縮が起きないため、硬化による屈折率の上昇もおきにくい。また、2つ以上のエポキシ基あるいはビニルエーテル基を持つことにより高い架橋密度をもつため、表面硬度が高く、シートまたはフィルムとの密着性もよく、耐擦傷性に優れた低屈折率層を形成することができる。

【0032】また、有機珪素化合物を含むことは防汚層

である含フッ素シラン化合物のコーティング被膜とシロキサン結合により化学的に結合できるため耐擦傷性の面から考えて好ましい。

【0033】以上のようなエポキシ基を含有するフッ素化合物の例としては、脂肪族、脂環式、芳香族系フッ素含有単官能エポキシ化合物、例えば、ヘキサフルオロエポキシプロパン、3-パーフルオロブチル-1, 2-エポキシプロパン、3-パーフルオロヘキシル-1, 2-エポキシプロパン、3-パーフルオロオクチル-1, 2-エポキシプロパン、3-パーフルオロデシル-1, 2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-9-メチルデシル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ)-1, 2-エポキシプロパン、3-(1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン、3-(1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン、3-(1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン等が挙げられる。エポキシ基を含有するフッ素化合物のなかでも特に好ましく用いられるのは、多官能フッ素含有エポキシ化合物類であり、その例としては、下記構造式で示されるエポキシ化合物類が挙げられる。

#### 【0034】

$\text{Ep}-\text{CH}_2-(\text{O})_a-(\text{CH}_2)_b-(\text{CF}_2)_c-(\text{CH}_2)_d-(\text{O})_e-\text{CH}_2-\text{Ep}$   
(ただし、Epはエポキシ基、 $a = 0 \sim 1$ 、 $b = 0 \sim 2$ 、 $c = 2 \sim 12$ 、 $d = 0 \sim 2$ 、 $e = 0 \sim 1$ の整数を表す。)なお、上式において、cは好ましくは2以上12以下の整数であり、屈折率を低減させ、硬さと低屈折率性を保持するために、cは4以上10以下とするのが好ましい。

【0035】その他架橋密度を上げるために、脂肪族、脂環式、芳香族系単官能エポキシ化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、(水添)ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、2, 2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物、エポキシ基含有シラン系化合物などを加えることも

できる。

【0036】また、ビニルエーテル基を持つフッ素化合物としては、脂肪族、脂環式、芳香族系フッ素含有単官能ビニルエーテル化合物の他、以下のような構造をもつ、多官能化合物が架橋密度を上げるため好ましく用いられる。

【0037】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{O}(\text{CH}_2)_f(\text{CF}_2)_g(\text{CH}_2)_h\text{OCR}=\text{CH}_2$

(ただし、RはHまたは $\text{CH}_3$ 、fは0~2、gは2~12、hは0~2の整数を表す。)その例として以下のような構造をもつものが挙げられる。

【0038】

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_k-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_k-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_k-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-(\text{CF}_2)_k-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_k-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_k-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CF}_2)_k-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

20  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CF}_2)_k-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

(なお、上記式において、kは好ましくは2以上12以下の整数であり、屈折率を低減させ、ある程度の硬さを保持するために、kは4以上10以下とするのが好ましい。)また架橋密度をあげるためにフッ素を含まないビニルエーテル化合物、例えば、脂肪族、脂環族、芳香族系単官能ビニルエーテル化合物、1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、2-メチル-1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル等の2官能あるいはそれ以上のビニルエーテル化合物、ビニルエーテル基含有シラン系化合物などを加えることもできる。

【0039】さらに、本発明の反射防止機能を有する低屈折率膜に用いられる有機珪素化合物の例としては、一般に下記構造で示されるものが架橋構造を形成しうる点で好ましく、一種類あるいは2種類以上添加することも可能である。

【0040】 $\text{Si}(\text{R}_1)_i(\text{R}_2)_j(\text{R}_3)_k(\text{OR}_4)_{4-(i+j+k)}$

40 ここで、R1、R2、R3は炭素、水素、酸素又はフッ素原子を含む有機基を、R4は加水分解性基を、 $i = 0$ または1、 $j$ は0または1、 $k$ は0又は1の整数をそれぞれ表す。例としては、メチルシリケート、エチルシリケート、n-プロピルシリケート、i-プロピルシリケート、n-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケートおよびt-ブチルシリケートなどのテトラアルコキシシラン類、さらにはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラ



ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロビルトリメトキシシラン、γ-クロロプロビルトリエトキシシラン、γ-クロロプロビルトリアセトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロビルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、γ-アミノプロビルトリメトキシシラン、γ-アミノプロビルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロビルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロビルトリメトキシシラン、β-シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、α-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、β-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロビルメチルシラン、ジメトキシ-3-グリシドキシプロビルメチルシラン、3-グリシドキシプロビルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロビルジメチルエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロビルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリプロボキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリプトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシエトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリフェノキシシラン、α-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロボキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプトキシシラン、β-(3, 4-エ

ポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシエトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、γ-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロビルトリメトキシシラン、γ-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロビルトリエトキシシラン、δ-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、δ-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキシシランまたはトリフェノキシシラン類およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、γ-クロロプロビルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロビルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロビルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロビルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロビルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロビルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、α-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、β-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、β-グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、α-グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、α-グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン、β-グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルメチルジプロボキシシラン、γ-グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルフェニルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルフェニルジエトキシシランなどジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン類、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-iso-プロボキシシラン、テトラ-n-プロボキシシラン、テトラ-n-プトキシシラン、テトラ-sec-プトキシシラン、テトラ-tert-プトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンター-i-so-プロボキシシラン、テトラペンター-n-プロボキ



シシラン、テトラペンター-n-ブトキシシシラン、テトラペンター-s-e-c-ブトキシシシラン、テトラペンター-t-e-r-t-ブトキシシシラン、メチルトリプロボキシシシラン、ジメチルエトキシシシラン、ジメチルメトキシシシラン、ジメチルプロボキシシシラン、ジメチルブトキシシシラン、メチルジメトキシシシラン、ヘキシルトリメトキシシシラン等の有機珪素化合物がその例である。

【0041】以上のような有機珪素化合物を部分的に加水分解して使用したり、あるいは部分的に加水分解し硬化させて使用することも膜強度の面から好ましい。加水分解は純水または塩酸、酢酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって達成される。さらに純水、あるいは酸性水溶液の添加量を調節することによって加水分解の度合をコントロールすることも容易に可能である。加水分解に際しては、加水分解性基と等モル以上、3倍モル以下の純水または酸性水溶液の添加が硬化促進の点で特に好ましい。

【0042】また、上記有機珪素化合物の構造において、R1、R2またはR3のいずれか1つ以上が重合性官能基を有することが、膜の強度の面からより好ましく用いられる。さらに、R1、R2またはR3のいずれか1つ以上が、エポキシ基又はビニルエーテル基であることが高い反応性を有し熱または活性光線によって容易に硬化しうる点でより好ましく用いられる。

【0043】このようなエポキシ基を有する有機珪素化合物の例としては、硬化した後高い硬度が得られるため以下のものが好ましく用いられる。

【0044】

$(\text{Ep}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_q)_r \cdot \text{SiR}_5(\text{R}_6)_t(\text{OR}_7)_{4-(r+s+t)}$

ただし、R5、R6は炭素、水素、酸素又はフッ素原子を含む有機基を、R7は加水分解性基を、 $q=0\sim 2$ 、 $r=0$ または1、 $s=0$ または1、 $t=0$ または1の整数をそれぞれ表す。

【0045】ビニル基を有する有機珪素化合物の例としては、硬化した後高い硬度が得られるため、以下のものが好ましく用いられる。

【0046】

$(\text{CH}_2=\text{CR}(\text{CH}_2)_l)_m \cdot \text{Si}(\text{R}_8)_n(\text{R}_9)_p(\text{OR}_{10})_{4-(m+n+p)}$

ただし、R8、R9は炭素、水素、酸素又はフッ素原子を含む有機基を、R10は脂肪族、脂環族、芳香族残基を、 $l=0\sim 4$ 、 $m=0\sim 3$ 、 $n=0\sim 3$ 、 $p=0\sim 3$ の整数をそれぞれ表す。

【0047】これら有機珪素化合物は通常熱による硬化法が用いられる。硬化速度を早める目的で、カルボン酸のアルカリ金属塩やアルミニウム、チタン、ジルコニウムなどの各種金属アルコキシドあるいはキレート化合物の使用があげられる。

【0048】有機珪素化合物とエポキシ化合物が併用される場合は、硬化剤として、アルミニウム、チタン、ジ

ルコニウム、鉄、銅などの各種金属キレート化合物を用いると、両者を同時に硬化できるので好ましい。

【0049】これら硬化剤の中でも金属キレート化合物が好適に用いることができ、特に塗料の安定性等の点から下記に示すアルミニウムキレート化合物が有用である。

【0050】ここでいうアルミニウムキレート化合物とは、例えば一般式 $\text{AlX}_n\text{Y}_{3-n}$ で示されるアルミニウムキレート化合物である。

【0051】ただし式中、XはOL（Lは低級アルキル基）、Yは一般式 $\text{M}^1\text{COCH}_2\text{COM}^2$ （ $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$ （はいずれも低級アルキル基）で示される化合物に由来する配位子及び一般式 $\text{M}^1\text{COCH}_2\text{COOM}^4$ （ $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^4$ はいずれも低級アルキル基）で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも1つであり、 $n$ は0、1または2である。

【0052】一般式 $\text{AlX}_n\text{Y}_{3-n}$ で示されるアルミニウムキレート化合物としては、各種化合物を挙げうるが、組成物への溶解性、安定性等の観点から特に好ましいのは、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウム-ジ-n-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-isopropoxyプロボキシドモノエチルアセトアセテートなどである。これらは2種以上を混合して使用することも可能である。その際塗料の貯蔵安定性の点から、塗料溶剤中にアセチルアセトンを加えることもできる。その他、各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種有機珪素樹脂硬化剤等が使用されるが、これらの化合物はエポキシ化合物と、有機珪素化合物化合物の合計100重量部に対し、0.1~20重量程度が用いられる。

【0053】また、このようなフッ素化合物および有機珪素化合物を主成分とするバインダー樹脂に微粒子を添加することによって膜中に空気によるマイクロ空隙を形成させ、屈折率を低下させることも可能である。バインダー成分として好ましいのは、フッ素化合物1~99重量部、有機珪素化合物99~1重量部である。より好ましくは、フッ素化合物10~90重量部、有機珪素化合物90~10重量部である。さらに好ましくはフッ素化合物20~80重量部、有機珪素化合物80~20重量部である。フッ素化合物が10重量部未満では空気層による屈折率の低下がほとんど見られない傾向にあり、また90重量部を越えると膜の強度が不足する傾向があるためである。また、膜中に空気によるマイクロ空隙を形成させた際、表面に凹凸が形成されるため含フッ素シラン化合物を含有する組成物のコーティング被膜との密着性が向上するため好ましい。このような低屈折率膜に用いられる微粒子としては、それ自体が比較的低屈折率であるものが好ましく、無機系の、少なくともSi、Al、Sn、Sb、Zn、Tiから選ばれる1種以上の元素を含

む酸化物かフッ化マグネシウム、フッ化カルシウム及び有機系のエマルジョン粒子が挙げられる。好ましいのは無機系の微粒子である。さらに、該微粒子のBET法で測定した平均粒径は好ましくは1nm以上、100nm以下、さらに好ましくは5～40nmである。平均粒径100nmを超えると形成された膜のヘイズが大きくなり、透明性が劣る傾向がある。これら粒子の使用に際しては、通常ゾルの形態で用いるが、より分散性の高いゾルを得るためには、通常は、水、アルコール、エステル、炭化水素などの分散媒に分散させたものを用いる。これらの微粒子は、低屈折率膜中のバインダー樹脂100重量部に対し、好ましくは5重量部～200重量部、さらに好ましくは15重量部～150重量部加えられる。微粒子の量がバインダー樹脂100重量部に対し5重量部未満または、150重量部よりも多い場合はボイドができにくく、屈折率の低下が見られなくなる傾向がある。

【0054】以上のような低屈折率光学薄膜をハードコート膜の上に形成させることは耐擦傷性、反射防止作用などの点から好ましい。反射防止作用は、屈折率の異なる多層の膜を積層することにより性能が高められることが知られている。多層の積層膜の構成膜としてハードコート膜を用いる場合は、有機系光学薄膜の下層として該低屈折率膜よりも高屈折率のハードコート膜を設けることが好ましい。この場合、高屈折率ハードコート膜の屈折率が、20℃においてD線で測定した値で1.56以上、好ましくは1.6以上であることが求められる。

【0055】高屈折率ハードコート膜は、有機または無機バインダーあるいは両者の混合系バインダーに、酸化アンチモン、酸化セレン、酸化チタン、酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、リンドープ酸化スズ、酸化亜鉛、アンチモン酸亜鉛、スズドープ酸化インジウムなどの屈折率の高い金属化合物超微粒子を分散させた膜を形成することにより得る。本発明を限定するものでないが、有機バインダーとしては、エポキシ樹脂硬化物やラジカル架橋重合した樹脂などが、無機系バインダーとしては、シラン系化合物の加水分解硬化物などが用いられる。

【0056】高屈折率ハードコート膜に導電性を有する無機酸化物微粒子を固形分全体に対し好ましくは40～90重量%、さらに好ましくは50～80重量%分散させることにより導電性の高屈折率ハードコート膜とすることができる。その際、 $10^{10} \sim 10^9 \Omega/\square$ 程度の導電性があれば、反射防止性物品に帯電防止機能や、さらには電磁波遮断機能が付与できる。無機酸化微粒子が40重量%未満では導電性が不足し、また90重量%を超えると被膜の強度が低下する傾向がある。このような無機酸化微粒子としてはスズ、インジウム、アンチモン、亜鉛の群の中から選ばれる成分を含有しているものがあげられる。例えば酸化アンチモン、酸化セレン、酸化チ

タン、酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、リンドープ酸化スズ、酸化亜鉛、アンチモン酸亜鉛、スズドープ酸化インジウムなどがあげられるが、特にアンチモン酸亜鉛が帯電防止性、膜の透過率の点から好ましい。

【0057】また、高屈折率ハードコート層に微粒子を分散させて表面に凹凸を形成させ表面光沢を減少することも反射防止の面から好ましい。このような表面に凹凸を形成させ表面光沢を減少させる微粒子としては、平均粒子径または2次粒子径が $1 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ の微粒子で、 $1 \mu\text{m}$ 未満だと表面光沢が減少せず、 $7 \mu\text{m}$ を超えると透過率が悪くなる。微粒子は固形分全体に対し好ましくは1～10重量%、さらに好ましくは2～8重量%分散させる。微粒子が1重量%未満だと光沢が減少しにくく、また10重量%を超えると透過率が悪くなる傾向がある。微粒子としてはシリカ、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウムなど無機化合物微粒子あるいは有機化合物の球状微粒子などがあげられる。特にシリカ微粒子は低屈折率光学薄膜との密着性の点から好ましい。

【0058】また、上記の導電性を有する無機酸化微粒子と凹凸を形成し表面光沢を減少するような無機化合物微粒子を2種類以上分散させ帯電防止性能を有する防眩性導電性膜とするのも有効である。

【0059】本発明に使用される有機系皮膜を形成する際に使用する溶媒としてはアルコール系、エステル系、エーテルアルコール系、ケトン系、炭化水素系、芳香族系溶剤やジメチルホルムアミド(DMF)などの高極性溶剤、場合によってはそれらに少量の水を含む溶剤など特に限定されないが、溶解性や均一コーティング性の観点から選ばれる単独または混合系の溶剤に、均一に分散または溶解され、塗料となる。塗料にはコーティングの均一性と密着性向上のために、界面活性剤、レベリング剤、カップリング剤、ポリマー類等を加えることもできる。

【0060】以上のようにして調製した塗料をコーティングする方法としては、スピンコート法、ディップ法、ダイコート法、バーコート法、スプレー法、ロールコート法、メニスカスコーター法、フレクソ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーター法等があげられる。

【0061】また、有機系被膜と含フッ素シラン化合物を含有する組成物のコーティング被膜との密着性をあげるためにプラズマ放電やコロナ放電などの処理を行い表面性質を改質することも耐擦傷性を向上させるために有効である。

【0062】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、これに限定されるものではない。なお、以下の実施例及び参考例において用いた評価手段及び測定手段は次の通りである。

【0063】a. 指紋の拭き取り性：表面に指を3秒間

押しつけて、指紋を付着させ、ティッシュペーパーを往復させて指紋を拭き取り、指紋の拭き取り易さを判定した。判定基準は以下の通り。

【0064】

- A：10回程度で指紋が完全に拭き取れる  
B：20回程度で指紋が完全に拭き取れる  
C：30回程度で拭き取れる  
D：30回以上で拭き残しあり  
E：全くとれない

b. スチールウール（SW）硬度：スチールウール#0 1000番を使用し、250g/cm<sup>2</sup>荷重で10往復する。判定基準は以下の通り。

- ：傷無し  
△：傷が数本ある  
×：傷あり  
××：表面がはがれる

\* c. 耐擦傷性：クリーニングクロス（ペンコットM3：旭化成製）を2-K-g-/cm<sup>2</sup>荷重で100往復する。判定基準は以下の通り。

- ：変化無し  
△：反射率、接触角に多少変化あり  
×：反射色が変化する  
××：剥離

d. 片面反射率：分光光度計による540nmにおける反射率測定値次の参考例1～4に従い、有機系被膜を調製した。

【0065】（参考例1）厚さ80μmのトリアセチルセルロースフィルム（富士写真フィルム社製“フジタック”）の片面に、固形分濃度20重量%の下記組成塗料をグラビアコートし、130℃で5分間加熱後、UVを1000mJ照射して導電性ハードコート膜を形成した。

\* 【0066】

|  |        |
|--|--------|
| セルナックスCXZ-300M1F（日産化学社製、アンチモン酸亜鉛を30重量%含むメタノールゾル） | 230重量部 |
| エビコート828（油化シェルエポキシ（株）製）                          | 15重量部  |
| γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物                       | 15重量部  |
| SI-100L（三新化学社製 光硬化剤）                             | 1重量部   |
| アルミニウムアセチルアセトナート                                 | 1重量部   |

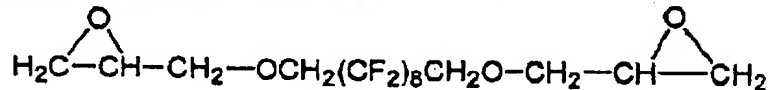
得られたハードコート膜の膜厚はおよそ3μmであった。

※度1.5重量%の塗料を調製し、ハードコート上にグラビアコートし、脱溶媒後、UV硬化して低屈折率光学薄膜を形成した。

【0067】（参考例2）参考例1と同様の方法でトリアセチルセルロースフィルム上に導電性ハードコートを形成した後、下記組成を用いて有機溶媒により固形分濃度

【0068】

【化8】



|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル      | 90重量部 |
| CI-2855（カチオン重合開始剤、日本曹達（株）製） | 10重量部 |
| イソプロピルチオキサントン               | 6重量部  |
|                             | 1重量部  |

得られた低屈折率膜の膜厚は約80nmであり、屈折率は1.41であった。

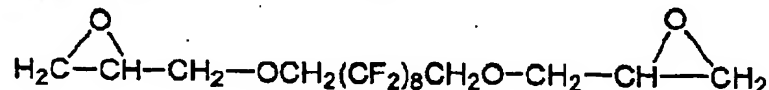
★ラビアコートし、脱溶媒後、130℃の熱風オープン中で、基材が熱損傷を受けない時間内（約5分）の条件で加熱硬化して低屈折率光学薄膜を形成した。

【0069】（参考例3）参考例1と同様の方法でトリアセチルセルロースフィルム上に導電性ハードコートを設けた後、下記組成を用いて有機溶媒により固形分濃度

【0070】

【化9】

1.5重量%の塗料を調製し、上記ハードコート上にグ★



|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 酸化珪素微粒子（平均粒子径10nm）         | 50重量部 |
| γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物 | 50重量部 |
|                            | 50重量部 |

22

## 5 重量部

\* ク<sup>2</sup> ) の片面に、シリカを分散させた下記組成塗料をグラビアコートし、130度で5分間加熱後、UVを1000mJ照射して防眩性ハードコート膜を形成した。

【0072】

50重量部

50重量部

## 5 重量部

#### 4 重量部

## 1 重量部

※ 1. 5重量%の塗料を調製し、ハードコート上にグラビアコートし、130度で5分加熱後、UV硬化して低屈折率光学薄膜を形成した。

【0074】

90 重量部

10 重量部

## 5 重量部

20★【0078】（実施例4）参考例4で作成したフィルム上に実施例1と同様の方法で含フッ素シラン化合物の被膜を形成させたフィルムを得た

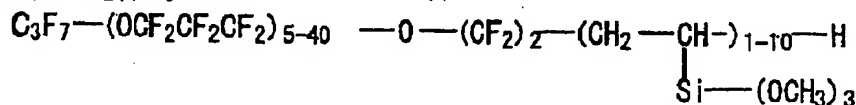
(実施例 5) 参考例 5 で作成したフィルム上に実施例 1 と同様の方法で含フッ素シラン化合物の被膜を形成させたフィルムを得た

(実施例6) 下式で示されるパーフルオロポリエーテルシラン化合物(ダイキン工業(株)製:分子量1500~7500)をパーフルオロヘキサランに希釈し0.1w

t%の溶液とした。この溶液を参考例1で作成したフィルム上にスピコートで塗布し、加熱乾燥して溶媒を蒸発させた後、一昼夜放置し、含フッ素シラン化合物の被膜を形成させたフィルムを得た。

【0079】

【化10】



40 被膜を形成させたフィルムを得た。

【0083】（実施例11）実施例6で使用したパーフルオロポリエーテルシラン化合物5重量部に対し加水分解したエチルシリケートを1部添加した後、パーフルオロヘキサランに希釈し0.1wt%の溶液とした。この溶液を参考例1で作成したフィルム上にスピコートで塗布し、加熱乾燥して溶媒を蒸発させた後、一昼夜放置し、含フッ素シラン化合物の被膜を形成させたフィルムを得た。

【0084】（実施例12）参考例2で作成したフィルム上に実施例10と同様の方法で含フッ素シラン化合物

【0082】（実施例10）参考例5で作成したフィルム上に実施例6と同様の方法で含フッ素シラン化合物の

の被膜を形成させたフィルムを得た。

【0085】（実施例13）参考例3で作成したフィルム上に実施例10と同様の方法で含フッ素シラン化合物の被膜を形成させたフィルムを得た。

【0086】（実施例14）参考例4で作成したフィルム上に実施例10と同様の方法で含フッ素シラン化合物の被膜を形成させたフィルムを得た。

\*

\*【0087】（実施例15）参考例5で作成したフィルム上に実施例10と同様の方法で含フッ素シラン化合物の被膜を形成させたフィルムを得た。

【0088】それぞれの評価結果を表1に示した。

【0089】

【表1】

|       | 指紋ふき取り性 | SW硬度 | 耐擦傷性 | 片面反射率<br>(%) |
|-------|---------|------|------|--------------|
| 参考例 1 | E       | ○    | ○    | 6.0          |
| 2     | D       | △    | ○    | 0.9          |
| 3     | E       | ○    | ○    | 0.6          |
| 4     | D       | ○    | ○    | 0.8          |
| 5     | D       | △    | ○    | 0.7          |
| 実施例 1 | B       | △    | ○    | 5.0          |
| 2     | C       | △    | ○    | 0.9          |
| 3     | C       | ○    | ○    | 0.7          |
| 4     | B       | △    | △    | 0.8          |
| 5     | B       | △    | △    | 0.7          |
| 6     | A       | △    | △    | 5.0          |
| 7     | A       | ×    | △    | 0.8          |
| 8     | B       | △    | △    | 1.1          |
| 9     | B       | △    | ○    | 0.7          |
| 10    | A       | ×    | ×    | 0.7          |
| 11    | B       | ○    | △    | 5.0          |
| 12    | A       | △    | △    | 0.9          |
| 13    | B       | ○    | ○    | 1.0          |
| 14    | B       | △    | ○    | 0.8          |
| 15    | A       | ×    | △    | 0.7          |

【0090】

【発明の効果】汚れが付着しにくくかつ汚染物の除去が

容易なシートまたはフィルムを提供することを目的とする。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2K009 AA02 AA15 BB14 BB24 BB28  
CC33 CC42 EE03 EE05  
4F071 AA22 AA30 AA37 AA42 AA65  
AA67 AB06 AB10 AB15 AB18  
AF22 AF31 AG12 AH12 BC01  
4F100 AA08B AA18B AA19B AH00B  
AK17B AK52B AK53B AK54B  
CA02B DJ00B JN06B JN18B  
4J038 KA03 MA08 MA09 MA14 NA05  
NA11 NA19 NA20 PA07 PA17  
PA19 PB08 PC08